

УДК 535.2

## ОПТИЧЕСКОЕ ОХЛАЖДЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК ПРИ ИСПУСКАНИИ СИГНАЛОВ ФОТОННОГО ЭХА

*С.В. Петрушкин, В.В. Самарцев*

### Аннотация

В статье рассмотрены особенности формирования при комнатной температуре сигналов самодифракции и сигналов первичного и стимулированного фемтосекундного фотонного эха в пленке поливинилбутираля, легированной молекулами фталоцианина HW 1009 с концентрацией  $10^{-3} \div 10^{-4}$  моль/л. Показано, что при возбуждении различных участков линии поглощения в диапазоне длин волн  $760 \div 790$  нм максимумы спектров сигналов фемтосекундного фотонного эха сдвигаются относительно максимума спектра возбуждающих импульсов как в стоксову область (при накачке на длине волны 765 нм), так и в антистоксову область (при накачке на длине волны 790 нм), и предложен способ когерентного антистоксового лазерного охлаждения легированных полимерных пленок.

**Ключевые слова:** фемтосекундный, самодифракция, фотонное эхо, полимерная пленка, антистокс, оптическое охлаждение, фононы.

---

### Введение

Эффективное решение проблемы лазерного охлаждения твердых тел приводит к созданию компактных твердотельных оптических рефрижераторов, радиационно-сбалансированных лазеров и квантовых эхо-процессоров, функционирующих без криогенных жидкостей. Первый успешный эксперимент по охлаждению лазерным светом тяжелого металфлуоридного стекла, активированного редкоземельными ионами трехвалентного иттербия, был проведен в 1995 г. в США [1], и была запатентована принципиальная конструкция лазерного рефрижератора [2]. Отметим, что на возможность охлаждения твердого тела в оптическом цикле поглощения и антистоксовой люминесценции впервые указал П. Прингсхейм в 1929 г., а позднее, в 1950 г., А. Кастлер предложил использовать в качестве оптически активной среды для высокоэффективного охлаждения редкоземельные примеси [3, 4].

Наши разработки проблемы лазерного охлаждения твердых тел начались в 1996 г., предварительные их итоги нашли отражение в монографиях [5, 6]. К настоящему времени максимально достигнутое экспериментально понижение температуры кристаллического образца составляет порядка  $100^\circ\text{C}$ , начиная от комнатной [7]. Активно ищутся новые режимы и предлагаются новые среды охлаждения для повышения эффективности оптического холодильного цикла. Среди них – полупроводники, в том числе наноразмерные гетероструктуры, и кристаллические нанопорошки [8–11]. Большинство предложенных схем лазерных рефрижераторов являются некогерентными, из-за чего интенсивность процесса охлаждения пропорциональна лишь числу примесных центров  $N$ . Исключение составляет схема, основанная на режиме оптического сверхизлучения [6]. В данной работе мы предлагаем новую схему антистоксова режима когерентного лазерного охлаждения с интенсивностью, пропорциональной квадрату числа активных примесных молекул  $N^2$ .

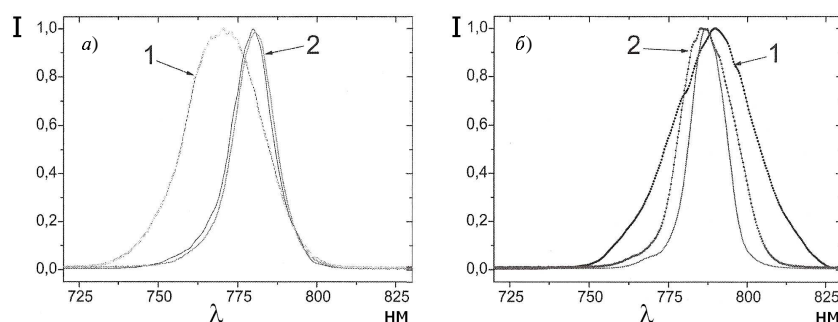


Рис. 1. Стоксов (а) и антистоксов (б) сдвиги спектра фемтосекундного отклика (ПФФЭ, СФФЭ и ССД) по отношению к спектру возбуждающих импульсов на длине волны  $\lambda$ : 765 нм (а) и 790 нм (б): I – интенсивность (отн. ед.), 1 – спектр возбуждающих импульсов, 2 – спектр откликов

Идея обсуждаемого режима охлаждения возникла из анализа результатов экспериментов по изучению особенностей спектров сигналов фемтосекундного фотонного эха в полимерной пленке [13, 14]. В частности, было обнаружено, что спектры эхо-сигналов сдвинуты в коротковолновую область по отношению к спектрам возбуждающих импульсов.

### 1. Когерентное лазерное охлаждение легированной полимерной пленки

Рассмотрим спектральные особенности сигналов фемтосекундного фотонного эха (ПФЭ) на энергетическом переходе  $S_0 \rightarrow S_1$  (на длине волны 795 нм) молекул фталоцианина марки HW 1009 в полимерной пленке поливинилбутерала при комнатной температуре. Было обнаружено, что спектр ПФЭ испытывал антистоксов сдвиг по отношению к спектру возбуждающих импульсов на величину  $3.5 \div 4$  нм, что не может быть объяснено неколлинеарностью импульсов друг относительно друга. Недавно эти спектральные исследования были нами продолжены на новом фемтосекундном эхо-спектрометре [15]. Спектры сигналов стимулированного (СФФЭ) и первичного (ПФФЭ) фемтосекундного эха, а также сигналов самодифракции (ССД) исследовались при возбуждении различных участков линии поглощения (в диапазоне  $760 \div 790$  нм). Результаты этих фемтосекундных эхо-экспериментов (при длительности импульсов 60 фс) приведены на рис. 1. Из рисунка видно, что при резонансном возбуждении импульсами разных длин волн сдвиг спектров либо стоксов (рис. 1, а –  $\lambda = 765$  нм), либо антистоксов (рис. 1, б –  $\lambda = 790$  нм). Дадим интерпретацию данного обстоятельства. Для этого обратимся к форме оптической линии ( $S_0 \rightarrow S_1$ ) поглощения молекулы фталоцианина в полимерной пленке при комнатной температуре, показанной на рис. 2 [14].

Видно, что фемтосекундное импульсное возбуждение на длине волны 765 нм попадает в левую часть последнего «горба» линии поглощения, а на длине волны 790 нм – в правую часть. В дальнейшем мы убедимся, что участок возбуждения имеет важное значение для объяснения характера сдвига. Из рис. 2 видно, что ширина спектра импульса на полувысоте составляет 28 нм. Разделим последний «горб» линии поглощения на две части: левую и правую. Высота вертикальной линии характеризует число молекул, соответствующих определенной длине волны. При этом будем помнить, что большей длине волны соответствует меньшая частота (и, соответственно, величина кванта). На левой спектральной части по мере увеличения длины волны существенно возрастает число молекул, поглотивших из им-

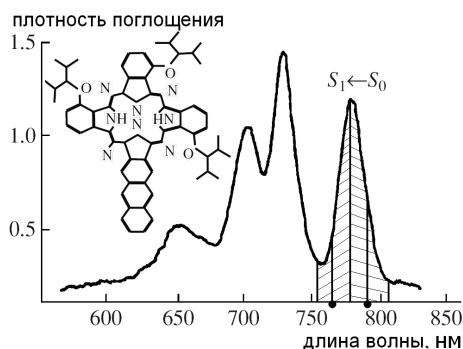


Рис. 2. Форма линии поглощения молекул фталоцианина в поливинилбутиральной пленке в диапазоне длин волн  $600 \div 850$  нм при комнатной температуре

пульса энергетически «слабые» кванты света. Поэтому спектр отклика (ПФФЭ, СФФЭ, ССД), испущенного этой спектральной частью, должен испытывать Stokes-сдвиг. Теперь обратимся к правой спектральной части. Здесь большинство молекул поглощают свет меньших длин волн (то есть поглощают энергетически более «сильные» кванты света). Поэтому следует ожидать, что спектр отклика (ПФФЭ, СФФЭ и ССД) будет испытывать антиStokes-сдвиг.

Таким образом, для реализации когерентного фемтосекундного охлаждения нам следует возбуждать правый спектральный участок последнего «горба» линии оптического поглощения, изображенной на рис. 2.

Основные условия фемтосекундного когерентного лазерного охлаждения обсуждались нами в [16]. Физическая картина процесса охлаждения с учетом данной нами интерпретацией спектральных сдвигов заключается в следующем.

Структура уровней, участвующих в процессе поглощения и испускания света на переходе  $S_0 \rightarrow S_1$ , состоит из электронных состояний  $S_0$  и  $S_1$  и примыкающего к ним набора электронно-колебательных подуровней. Даже при температуре абсолютного нуля электрон-фононные линии не исчезают, поскольку фотопереходы с рождением электронного возбуждения и фонона не запрещены при нулевой температуре. Поэтому оптическая полоса поглощения примесной молекулы в области 0–0-перехода при низких температурах состоит из узкой бесфононной линии (БФЛ) и широкого фононного крыла (ФК). Это крыло располагается в области больших длин волн по отношению к БФЛ. При низких температурах это связано с отсутствием заселенности электронно-колебательных подуровней вблизи  $S_1$ . С ростом температуры и, как следствие, увеличением электрон-фононного взаимодействия электронно-колебательные подуровни вблизи  $S_1$  начинают принимать активное участие в процессах поглощения и испускания света. При комнатной температуре интенсивность БФЛ очень мала и практически вся энергия сосредоточена в спектральной области ФК, а вся картина скрыта неоднородным уширением. Однородная ширина электронного перехода составляет несколько гигагерц. Высокая температура определяет вид фононного распределения в аморфной матрице и заставляет молекулы колебаться на разных частотах. Способность примесной молекулы совершать колебания заложена в ней природой и определяется сложной химической структурой. ФК характеризует ту спектральную разницу, которая отличает спектр неколеблущейся молекулы от спектра молекулы, совершающей колебания, а форма ФК определяет все возрастающую роль электронно-колебательных подуровней вблизи состояния  $S_1$  в процессах поглощения и флуоресценции. По существу, ФК является однородным уширением линии. Ее ширина составляет порядка десяти

и более  $\text{см}^{-1}$ , чему соответствует время дефазировки в несколько сотен фемтосекунд. Столь сложная структура оптической полосы поглощения скрыта неоднородным уширением ( $370 \text{ см}^{-1}$ , или 22 нм). Осуществляя импульсное возбуждение на правом склоне спектрального «горба», мы увеличиваем влияние сложной кинетики поглощения и испускания фононов на электронно-колебательных переходах вблизи уровней  $S_0$  и  $S_1$ . С практической точки зрения важно, чтобы разрабатываемый нами оптический рефрижератор функционировал именно при комнатной температуре. Режим работы такого рефрижератора является когерентным, поскольку в его работе используются когерентные явления, интенсивность которых пропорциональна квадрату числа активных центров – примесных молекул. Разумеется, этот режим работы является еще и антистоксовым, поскольку мы уже поняли, что резонансное импульсное воздействие следует осуществлять в правой спектральной части последнего «горба»  $S_0 \rightarrow S_1$ -линии поглощения. А именно, благодаря специфической кинетике процессов поглощения и переизлучения фотонов лазерного импульса в этой части линии и всевозрастающей роли участвующих фононов около  $S_1$ -состояния, в каждом акте поглощения и флуоресценции внутренняя энергия аморфной матрицы преобразуется в энергию колебаний примесных молекул и выносится из среды вместе с излучением сигналов антистоксового фотонного эха или сигналов свободно-индуцированного спада.

Работа поддержана РФФИ (проекты № 07-02-00883, 08-02-00032, 08-02-90001-Бел, 09-02-00136-а), а также программами Президиума РАН «Квантовая физика конденсированных сред», ОФН РАН «Фундаментальная оптическая спектроскопия и ее приложения», «Фундаментальные основы акустической диагностики искусственных и природных сред» и грантом Президента РФ МК-6162.2008.2.

### Summary

*S.V. Petrushkin, V.V. Samartsev.* Optical Cooling of Dye-Doped Polymer Films during Photon Echo Emission.

Some spectral features of the femtosecond self-diffraction, primary and stimulated photon echo signals on the  $S_1 \rightarrow S_0$  (at the wavelength 795 nm) of the phthalocyanine molecules HW 1009 type in the polyvinylbutyral film at room temperatures were observed. It is shown that under resonant pulsed excitation of various sections of the optical absorption band the spectral shifts for responses could be Stokes and anti-Stokes as well: at pump wavelength  $\lambda = 765 \text{ nm}$  there is Stokes shift and at  $\lambda = 790 \text{ nm}$  there is anti-Stokes shift. A simple femtosecond coherent laser cooling regime for dye-doped polymer film is proposed.

**Key words:** femtosecond, self-diffraction, photon echo, polymer film, anti-Stokes, optical cooling, phonons.

### Литература

1. *Epstein R.I., Buchwald M.I., Edwards B.C., Gosnell T.R., Mungan C.E.* Observation of laser-induced fluorescent cooling of a solid // *Nature (London)*. – 1995. – V. 377. – P. 500–506.
2. *Epstein R.I., Edwards B.C., Buchwald M.I., Gosnell T.R.* Fluorescent refrigeration. – Patent USA 5.477.032; 05.09.1995.
3. *Pringsheim P.* Zwei Bemerkungen uber den Unterschied von Lumineszenz- und Temperaturstrahlung // *Z. Phys.* – 1929. – Bd. 57. – S. 739–746.
4. *Kastler A.* Quelques suggestions concernant la production optique et la detection optique d'une inegalite de population des niveaux de quantification spatiale des atomes // *J. Phys. Radium*. – 1950. – V. 11, No 6. – P. 255–265.

5. *Петрушкин С.В., Самарцев В.В.* Твердотельный оптический рефрижератор: проблемы и ожидания. – Казань: Казан. гос. ун-т, 2003. – 182 с.
6. *Петрушкин С.В., Самарцев В.В.* Лазерное охлаждение твердых тел. – М.: Физматлит, 2005. – 224 с.
7. *Thiede J., Distel J., Greenfield S.R., Epstein R.I.* Cooling to 208 K by optical refrigeration // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – V. 86, No 15. – P. 154107-1–154107-3.
8. *Li J.* Laser cooling of semiconductor quantum wells: Theoretical framework and strategy for deep optical refrigeration by luminescence upconversion // *Phys. Rev. B.* – 2007. – V. 75, No 15. – P. 155315-1–155315-10.
9. *Ruan X.L., Kaviani M.* Enhanced laser cooling of rare-earth-ion-doped nanocrystalline powders // *Phys. Rev. B.* – 2006. – V. 73, No 15. – P. 155422-1–155422-15.
10. *Imangholi B., Wang C., Soto E., Sheik-Bahae M., Stintz A., Malloy K., Nuntawong N., Epstein R.* Heterostructure design optimization for laser cooling of GaAs // *Proc. SPIE.* – 2007. – V. 6461. – P. 64610G.1–64610G.10.
11. *Rupper G., Kwong N.H., Binder R.* Optical refrigeration of GaAs: Theoretical study // *Phys. Rev. B.* – 2007. – V. 76, No 24. – P. 245203-1–245203-12.
12. *Петрушкин С.В.* Перспективы оптического охлаждения нанопорошков, легированных иттербием // *Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Физ.-матем. науки.* – 2008. – Т. 150, кн. 2. – С. 191–196.
13. *Леонтьев А.В., Иванин К.В., Лобков В.С. и др.* Фемтосекундное фотонное эхо в полимерной пленке, легированной молекулами красителя, при комнатной температуре // *Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Физ.-матем. науки.* – 2006. – Т. 148, кн. 1. – С. 158–162.
14. *Lobkov V.S., Petrushkin S.V., Salikhov K.M., Samartsev V.V., Safiullin G.M., Vorobyev A.Yu.* Femtosecond Photon Echo in a Dye-Doped Polymer Film and the Possibility of Coherent Optical Cooling // *Laser Physics.* – 2007. – V. 17. – P. 647–652.
15. *Леонтьев А.В., Сафиуллин Г.М., Никифоров В.Г., Лобков В.С., Самарцев В.В., Салихов К.М.* Исследование полимерной пленки методами четырехволнового смешения // *Сб. трудов Междунар. оптического конгресса «Оптика – XXI век».* Т. 1. «Фундаментальные проблемы в оптике» / Под ред. В.Г. Беспалова, С.А. Козлова. – СПб.: Corvus, 2008. – С. 99–101.
16. *Воробьев А.Ю., Петрушкин С.В., Самарцев В.В.* Фемтосекундные антистоксовы свободно-индуцированный спад и фотонное эхо в полимерной пленке, легированной молекулами красителя, и возможность реализации когерентного лазерного охлаждения // *Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Физ.-матем. науки.* – 2007. – Т. 149, кн. 1. – С. 28–35.

Поступила в редакцию  
21.01.09

---

**Петрушкин Сергей Валериевич** – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории нелинейной оптики Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН.

E-mail: [petrushkin@samartsev.com](mailto:petrushkin@samartsev.com)

**Самарцев Виталий Владимирович** – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией нелинейной оптики Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН.

E-mail: [samartsev@samartsev.com](mailto:samartsev@samartsev.com)